

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1909-1910

N° 10.

SUR LE STACHYOSE

SA RECHERCHE ET SA PRÉSENCE GÉNÉRALE

DANS LA FAMILLE DES LABIÉES

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 17 Mars 1910

PAR

Lucien PIAULT

Pharmacien de 1^{re} classe
Interne des Hôpitaux

JURY { MM. BOURQUELOT, Président.
GRIMBERT, Professeur.
HÉRISSEY, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE LEVÉ

17, RUE CASSETTE

1910

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1909-1910

N° 10.

SUR LE STACHYOSE

SA RECHERCHE ET SA PRÉSENCE GÉNÉRALE

DANS LA FAMILLE DES LABIÉES

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 17 Mars 1910

PAR

Lucien PIAULT

Pharmacien de 1^{re} classe
Interne des Hôpitaux



JURY

MM. BOURQUELOT, Président.
GRIMBERT, Professeur.
HÉRISSEY, Agrégé.



PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ
17, RUE CASSETTE

1910

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O. ✱, 🌿 I.
BOUCHARDAT, Assesseur, O. ✱, 🌿 I.
E. MUSSON, Secrétaire, 🌿 I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, O ✱, 🌿 I.....	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. ✱, 🌿 I.....	Botanique générale.
VILLIERS, ✱, 🌿 I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, 🌿 I.....	Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✱, 🌿 I.....	Chimie minérale.
RADAIS, 🌿 I.....	Cryptogamie.
BÉHAL, ✱, 🌿 I.....	Chimie organique.
PERROT, ✱, 🌿 I.....	Matière médicale.
COUTIÈRE, 🌿 I.....	Zoologie.
BERTHELOT, 🌿 I.....	Physique.
GRIMBERT, 🌿 I.....	Chimie biologique.
MOUREU, ✱, 🌿 I.....	Pharmacie chimique.
LEBEAU, 🌿 I.....	Toxicologie.

Professeurs honoraires :

MM. MARCHAND, 🌿 I.
JUNGFLEISCH, O. ✱, 🌿 I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, 🌿 I.	MM. GUÉRIN, 🌿 I.
DELÉPINE, 🌿 I.	GUÉGUEN, 🌿 I.
VALEUR, 🌿 A.	LUTZ, 🌿 I.
BOUGAULT, 🌿 A.	HÉRISSEY, 🌿 I.
TASSILLY, 🌿 I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, 🌿 I.....	Chimie générale.
COUSIN, 🌿 I.....	Chimie analytique.
GORIS, 🌿 I.....	Micrographie.
MOURLOT, 🌿 I.....	Physique.
BARTHELAT, 🌿 I.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, 🌿 A.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, 🌿 I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR EM. BOURQUELOT.

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL LAENNEC,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,

Hommage de respect et de reconnaissance.

A MONSIEUR H. HÉRISSEY,

AGRÉGÉ PRÈS L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
PHARMACIEN DE L'HÔPITAL BROUSSAIS,

Témoignage de reconnaissance.

A MA MÈRE

A MES AMIS

INTRODUCTION

Les sucres occupent une place très importante parmi les substances de réserve hydrocarbonées des végétaux.

Les sucres simples, tels que le glucose, sont assimilés directement dès que la plante a besoin de les utiliser ; au contraire les sucres du type saccharose doivent, auparavant, subir une transformation qui consiste à désagréger leur molécule en deux ou plusieurs molécules de sucres simples ; ce dédoublement s'effectue sous l'influence de diastases qui accompagnent le sucre dans la plante.

En 1901, M. le P^r BOURQUELOT a indiqué une méthode de recherche du sucre de canne dans les végétaux, dont l'application lui a permis, ainsi qu'à ses élèves, de signaler la présence du saccharose dans un grand nombre d'espèces botaniques.

Outre le saccharose, on rencontre dans les plantes d'autres principes sucrés qui peuvent être, soit un hexotriose comme le gentianose ou le raffinose, soit un hexotétrose comme le stachyose ; d'autres sucres inconnus, dont le poids moléculaire est plus élevé que celui du stachyose, sont encore susceptibles d'exister chez les végétaux.

Dans ce travail, j'ai plus spécialement envisagé le stachyose, et j'ai appliqué la méthode de M. BOURQUELOT à la recherche de ce sucre dans les parties souterraines de quelques Labiées ; de plus, dans chaque plante étudiée, j'ai cherché l'existence d'un glucoside hydrolysable par l'émulsine.

J'ai divisé mon travail en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, j'ai indiqué le principe de la méthode biochimique et les résultats que l'on peut en attendre dans la recherche des sucres et des glucosides.

Le second chapitre comprend l'exposé des propriétés physiques et chimiques du stachyose et l'action des diastases sur ce sucre.

Dans le troisième chapitre, j'ai mentionné les expériences qui m'ont conduit à isoler d'une dizaine de Labiées un sucre que j'ai caractérisé comme stachyose.

Enfin, dans le quatrième chapitre, j'ai donné les résultats de quelques essais effectués sur un certain nombre de plantes de la famille des Labiées, dont je n'ai pas réussi à retirer du stachyose. Ces essais méritaient cependant d'être mentionnés, car ils m'ont fourni quelques renseignements intéressants.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le Pr BOURQUELOT, qui a bien voulu m'admettre dans son laboratoire, ma profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

J'adresse aussi à M. HÉRISSEY, agrégé près l'École supérieure de Pharmacie, mes plus vifs remerciements pour les nombreux renseignements et les conseils qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

CHAPITRE PREMIER

Principe de la méthode biochimique. Son application à la recherche des sucres et des glucosides.

La méthode biochimique, à laquelle je me suis adressé pour la recherche du stachyose et des glucosides dans les organes souterrains de quelques Labiées, est bien connue à l'heure actuelle; elle nécessite l'emploi de deux ferments: l'invertine et l'émulsine. L'invertine est préparée d'après le procédé indiqué par BOURQUELOT (1):

On délaie de la levure fraîche des boulangers dans de l'alcool à 95°; après douze heures de macération, le produit est essoré et desséché à l'étuve à 30-35°.

Quant à l'émulsine, elle est retirée des amandes douces, suivant le procédé indiqué par HÉRISSEY (2):

Le végétal à examiner est divisé grossièrement, puis, les fragments sont projetés dans un ballon contenant de l'alcool à 90° bouillant, préalablement additionné d'une petite quantité de carbonate de calcium; le ballon est relié à un réfrigérant à reflux et l'ébullition maintenue vingt à trente minutes. Au cours de cette opération, les ferments hydrolysants susceptibles d'agir sur les sucres et

(1) Recherche, dans les végétaux, du sucre de canne à l'aide de l'invertine, et des glucosides à l'aide de l'émulsine. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XIV, p. 481, 1901.

(2) Recherches sur l'émulsine. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1899.

les glucosides sont détruits; en même temps, les acides libres existant dans la plante, et qui pourraient également provoquer le dédoublement des produits recherchés, sont neutralisés par le carbonate de calcium.

Après refroidissement, la plante est broyée et traitée par l'alcool bouillant afin de lui enlever la totalité de ses sucres et de ses glucosides. On filtre, on exprime et on distille sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'eau thymolée.

On défèque une partie de cette solution avec du sous-acétate de plomb; on examine le liquide déféqué au polarimètre et on y dose le sucre réducteur.

Le reste de la solution est additionné d'invertine dans la proportion de 0^{gr},50 pour 100^{cm³} de liquide, et mis à l'étuve à 30-35°. Au bout de 24 heures, on examine le liquide au polarimètre après l'avoir déféqué, et on y dose le sucre réducteur; on répète cette observation tous les jours, jusqu'à ce que les chiffres trouvés soient constants; l'action de l'invertine est alors terminée. On compare les résultats obtenus à ceux qu'a fournis l'examen de la solution primitive. Dans le cas où la plante renferme du saccharose ou un autre sucre hydrolysable par l'invertine, on observe un recul vers la gauche de la déviation, et une augmentation de la quantité de sucre réducteur.

On détruit alors l'invertine, en portant la solution au bain-marie bouillant, pendant dix minutes et en vase clos. On laisse refroidir, on ajoute de l'émulsine dans la proportion de 0^{gr},25 pour 100^{cm³} de liquide et on met le flacon à l'étuve à 30-35°.

Au bout de 24 heures, on fait l'examen polarimétrique du liquide préalablement déféqué et on dose le sucre réducteur. Si l'on constate un retour à droite de la déviation observée après action de l'invertine, si, d'autre part, il y a augmentation du sucre réducteur dosé à la liqueur cupro-potassique, on peut vraisemblablement conclure à

la présence d'un glucoside. En effet, sous l'influence de l'émulsine, les glucosides se dédoublent en glucose et en produits inactifs sur la lumière polarisée; or, le glucose est un sucre dextrogyre et réducteur, d'où retour à droite de la déviation et augmentation du pouvoir réducteur.

La méthode biochimique permet donc, en premier lieu, de déceler la présence du saccharose ou celle d'autres polysaccharides à poids moléculaire plus élevé, également hydrolysables par l'invertine.

Pour ce qui est du saccharosé, il y a coïncidence parfaite entre les changements optiques observés après l'action de l'invertine et ceux qu'il est possible de prévoir par le calcul en admettant que tout le sucre réducteur soit à l'état de sucre interverti (1). C'est en appliquant ce procédé que V. HARLAY (2), G. VALLÉE (3), G. CHAMPENOIS (4), G. DUBAT (5), E. LIÉNARD (6), A. BRACHIN (7), H. HÉRISSEY (8) et M. HARLAY (9) ont signalé la présence du saccharose dans différentes parties de plantes : rhizômes, racines, écorces, fruits et graines.

La même coïncidence existe dans le cas où la plante renferme du raffinose, ou un mélange de raffinose et de

(1) EM. BOURQUELOT. Le sucre de canne dans les végétaux. *Journ. de Pharm. et Chim.* [6], XVIII, p. 241, 1903.

(2) Sur la présence du saccharose dans les tubercules de *Carum bulbocastanum*, Koch. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XV, p. 49, 1902.

(3) Sur la présence du saccharose dans les graines huileuses, et sur son rôle dans la formation de l'huile. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XVII, p. 272, 1903.

(4) Etude des hydrates de carbone de réserve de quelques graines d'Ombellifères et de Cornées. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1902.

(5) Etude des hydrates de carbone de réserve de quelques graines de Liliacées. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1902.

(6) Etude des hydrates de carbone de réserve de quelques graines de palmiers. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1903.

(7) Les hydrates de carbone de réserve de la noix muscade et du macis. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XVIII, p. 16, 1903.

(8) Recherches chimiques et physiologiques sur la digestion des mannanes et des galactanes par la séminase. *Thèse doct. ès-sciences naturelles*, Paris, 1903.

(9) Le saccharose dans les organes végétaux souterrains. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1905.

saccharose. C'est ainsi que HÉRISSEY et LEFEBVRE (1) ont isolé du raffinose des ramilles de *Taxus baccata*, L., tandis que les résultats obtenus après l'action de l'invertine pouvaient amener tout aussi bien à conclure à la présence du saccharose dans ces organes.

Enfin, si l'on considère l'action de l'invertine sur le stachyose en solution aqueuse, on voit, là aussi, que l'observation polarimétrique donne des résultats optiques en concordance avec ceux que le calcul prévoit, en supposant que le sucre réducteur formé est du sucre interverti provenant de l'hydrolyse de sucre de canne. L'action de l'invertine sur le stachyose sera d'ailleurs étudiée en détail dans le chapitre suivant; aussi passerai-je pour le moment sous silence les expériences que j'ai faites à ce sujet.

La conclusion à tirer de toutes ces remarques est que, étant donné une solution extractive sur laquelle on a fait agir l'invertine, on ne peut pas y affirmer d'une manière absolue la présence du saccharose, même s'il y a concordance entre les changements optiques observés et ceux que l'on obtient par le calcul. Néanmoins, l'invertine doit être considérée comme le « réactif du sucre de canne libre ou combiné » (2).

En effet, BOURQUELOT et HÉRISSEY ont montré que, dans les polysaccharides dédoublables par l'invertine, le lévulose existe relié au glucose, de telle sorte qu'on peut envisager ces sucres comme formés de saccharose combiné à un autre sucre; l'invertine détache une molécule de lévulose, d'une part, et laisse, d'autre part, la molécule de glucose libre (sucre de canne) ou combinée à un (gentianose,

(1) Sur la présence du raffinose dans le *Taxus baccata*, L. : *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XXVI, p. 56, 1907.

(2) EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. Action des ferments solubles et de la levure haute sur le gentiobiose. Remarques sur la constitution du gentianose; *C. R. Ac. des Sciences*, CXXXV, p. 399, 1902. — EM. BOURQUELOT. Le sucre de canne dans les végétaux. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XVIII, p. 241, 1903.

raffinose) ou plusieurs autres hexoses (hexotétroses). C'est ce qui est exprimé dans le tableau suivant :

SUCRE DE CANNE

Sucre de canne	=	lévulose + glucose
Gentianose	=	lévulose + glucose + glucose
Raffinose	=	lévulose + glucose + galactose
Hexotétrose	=	lévulose + glucose + hexose + hexose.

La méthode à l'invertine, outre les résultats qualitatifs qu'elle fournit, renseigne également sur la quantité de sucre contenue dans l'organe essayé; si la déviation ne diminue que de quelques minutes, il n'y aura pas lieu de tenter l'extraction du principe immédiat; si, au contraire, l'écart entre les deux observations atteint plusieurs degrés, l'expérimentateur sera presque certain d'isoler le principe dédoublable sans grande difficulté.

Quand l'essai à l'émulsine a démontré que la plante examinée renferme un produit dédoublable par ce ferment, le point capital est de trouver un dissolvant qui permette l'extraction du principe hydrolysable. On fait donc un extrait alcoolique de la plante et on l'épuise par différents dissolvants; on emploie le plus souvent l'éther acétique ou un mélange d'éther acétique et d'alcool en proportions variables. On évapore la solution obtenue et on dissout le résidu dans une petite quantité d'eau thymolée; la solution aqueuse est alors additionnée d'émulsine et portée à l'étuve à 30-35°. D'après l'action positive ou négative de l'émulsine, on peut conclure si le produit glucosidique s'est dissous ou non dans le liquide employé.

Grâce à l'application du procédé biochimique, BOURQUELOT et ses élèves ont isolé plusieurs glucosides nouveaux : l'*aucubine* (1), la *sambunigrine* (2), la *jasmiflo-*

(1) EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. Sur un glucoside nouveau, l'aucubine, retiré des graines d'*Aucuba japonica*, L.: *C. R. Soc. de Biologie*, LIX, p. 695, 1902 et *Ann. Chim. et Phys.* [8], IV, p. 89, 1905.

(2) EM. BOURQUELOT et EM. DANJOU. Sur la présence d'un glucoside cyanhy-

rine (1), la *prulaurasine* (2), la *taxicatine* (3), la *bakankosine* (4), la *verbénaline* (5), l'*érytaurine* (6), l'*oleuropéine* (7).

Enfin la *syringine* (8), glucoside déjà connu, a été retrouvée dans plusieurs plantes de la famille des Oléacées.

Pour terminer l'exposé de la méthode biochimique, je dirai quelques mots du dosage du sucre réducteur. Ce dosage se fait habituellement en laissant tomber goutte à goutte la solution sucrée dans la liqueur de Fehling portée à l'ébullition; le terme de la réaction est marqué par la décoloration de la liqueur cupro-potassique. Or, les liquides dans lesquels on dose le sucre réducteur sont parfois colorés en jaune, de sorte qu'il est difficile de saisir la fin de l'opération; quelquefois, tout en opérant avec un liquide incolore, on obtient des teintes verdâtres qui persistent après que la réduction est terminée.

drique dans le sureau, et sur quelques-uns des principes de cette plante. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XXII, pp. 154 et 210, 1905. — EM. DANJOU, Application des procédés biochimiques à la recherche et au dosage du sucre de canne et des glucosides dans les plantes de la famille des Caprifoliacées. Etude de la *sambunigrine*. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris 1906.

(1) J. VINTILESCO. Recherches sur les glucosides de quelques plantes de la famille des Oléacées. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1906.

(2) H. HÉRISSEY. Sur la *prulaurasine*, glucoside cristallisé retiré des feuilles de laurier-cerise. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XXIII, p. 5, 1906.

(3) CH. LEFEBVRE. La *taxicatine*, glucoside nouveau retiré du *Taxus baccata*, L.; *C. R. Soc. de Biologie*, LX, p. 513, 1906; et application des procédés biochimiques à la recherche et au dosage des sucres et des glucosides dans les plantes de la tribu des Taxinées. Etude de la *taxicatine*, *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1907.

(4) EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. Sur un nouveau glucoside hydrolysable par l'émulsine, la *bakankosine*, retiré des graines d'un *Strychnos* de Madagascar. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XXV, p. 417, 1907.

(5) L. BOURDIER. Recherche biochimique des glucosides dans le plantain (*aucubine*) et dans la verveine (*verbénaline*). Etude d'un glucoside nouveau : la *verbénaline*. *Thèse doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1908.

(6) H. HÉRISSEY et L. BOURDIER. Sur un nouveau glucoside hydrolysable, par l'émulsine, l'*érytaurine*, retiré de la petite centaurée. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XXVIII, p. 252, 1908.

(7) EM. BOURQUELOT et J. VINTILESCO. Sur l'*oleuropéine*, nouveau principe de nature glucosidique retiré de l'olivier (*Olea europea*, L.). *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], XXVIII, p. 303, 1908.

(8) J. VINTILESCO. *Loco citato*.

Il est alors préférable de recourir au procédé de dosage indirect, dont le principe a été donné par Mohr (1) et dont la technique a été précisée par G. Bertrand (2).

En voici le principe : On dissout l'oxyde de cuivre dans une solution très acide de sulfate ferrique ; on obtient du sulfate de cuivre et du sulfate ferreux :



On dose alors le sel ferreux à l'aide d'une solution de permanganate de potassium titrée ; on a ainsi le poids du cuivre réduit correspondant.

(1) *Zeitschrift f. analyt. Chim.*, XII, pp. 296-299, 1373.

(2) G. BERTRAND. Le dosage des sucres réducteurs. *Bull. Soc. Chimique* [3], XXXVI, p. 1287-1299, 1906.

CHAPITRE II

Propriétés générales du stachyose. Action des ferments.

Le stachyose est un hexotétrose qui a été extrait des crosnes du Japon (*Stachystuberifera* L.) en 1890, par A. VON PLANTA et E. SCHULZE (1). Ces auteurs, après en avoir fait l'étude, avaient été conduits à le considérer comme un hexotriose ayant pour formule $C^{18}H^{32}O^{16}$ ou un multiple. En 1903, C. TANRET (2) a repris l'étude de ce sucre et l'a identifié au mannéotétrose qu'il avait retiré antérieurement de la manne du frêne (3).

Préparation du stachyose.—VON PLANTA et SCHULZE préparaient le stachyose de la manière suivante : Le liquide, retiré par expression des crosnes du Japon coupés en petits morceaux, était déféqué au moyen d'extrait de saturne et de nitrate mercurique ; le plomb et le mercure en excès étaient enlevés par un courant d'hydrogène sulfuré ; après filtration, la liqueur était neutralisée avec de l'ammoniaque, évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis additionnée d'alcool. Il se produisait un abondant précipité qui se rassemblait au fond du vase en un sirop épais coloré en noir. Après avoir décanté l'alcool, le précipité était dissous dans l'eau, et la solution ainsi obtenue était

(1) *D. chim. Ges.*, t. XXIII, p. 1692; t. XXIV, p. 2705. — Landwirths Versuchstationen, 1892, t. LX, p. 281.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 889-896, 1903.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 947, 1902.

additionnée d'acide phosphotungstique jusqu'à cessation de précipité ; le liquide filtré était débarrassé de l'acide phosphotungstique en excès par de l'eau de baryte, puis soumis à un courant d'acide carbonique. Après filtration, la solution était évaporée à un petit volume, puis versée dans l'alcool absolu ; il se formait un précipité blanc floconneux qui était redissous dans l'eau, puis reprécipité par l'alcool ; ce traitement était répété une ou deux fois.

Le précipité recueilli, et desséché sur de l'acide sulfurique, constituait une masse parfaitement blanche. Pour la transformer en une substance cristallisée, on en faisait une solution qui était versée dans de l'alcool absolu jusqu'à ce que le mélange marquât 91°. Une partie de l'hydrate de carbone était ainsi précipitée ; la liqueur séparée du précipité abandonnait, au bout de quelques semaines, des cristaux brillants qui se rassemblaient en croûte au fond et sur les parois du vase.

On pouvait également obtenir le sucre à l'état cristallisé en reprenant à chaud par l'alcool à 90-91° le produit précipité amorphe et en l'abandonnant au repos.

Enfin, la solution aqueuse évaporée en consistance de sirop épais, et amorcée, se transformait en une bouillie de cristaux microscopiques.

Le procédé utilisé par VON PLANTA et SCHULZE était d'une application difficile, et fournissait un produit impur qui abandonnait une faible proportion de cendres à la calcination. C. TANRET l'a modifié et a extrait le stachyose des crosnes du Japon au moyen de la méthode qu'il avait employée pour isoler le mannéotétrose de la manne :

Le jus exprimé des crosnes pilés est additionné d'un dixième d'extrait de saturne et porté à l'ébullition. Après refroidissement, on filtre, on élimine l'excès de plomb par l'acide sulfurique étendu, puis on dissout à froid dans la liqueur filtrée un poids de baryte cristallisée égal à environ celui de la matière sèche contenue dans le jus, et on

précipite par deux volumes d'alcool fort. Le précipité dissous dans l'eau est décomposé par l'acide carbonique, on fait bouillir, on filtre et on évapore la liqueur en sirop qu'on épuise par 10 parties d'alcool à 95° bouillant ; après avoir redissous le résidu dans l'eau, on concentre de nouveau à une très douce chaleur en consistance de miel épais. Le produit est alors renfermé dans un vase bouché, amorcé et mis au frais. Quand, au bout d'une huitaine, toute la masse est devenue cristalline, on la délaie avec deux fois son poids d'alcool à 60°, on passe à la trompe, on lave successivement les cristaux avec de l'alcool à 60, 70 et 80° et on les sèche à l'air.

Le stachyose ainsi obtenu est en cristaux microscopiques. Pour l'avoir en beaux cristaux, on en sature de l'alcool à 85° ou 90° bouillant, puis dès que par refroidissement il s'est déposé un sirop (qui cristallisera plus tard confusément), on transvase la solution ; des cristaux nets et brillants ne tardent pas à tapisser les parois du flacon.

Le stachyose obtenu par ce procédé ne laissait à la calcination qu'une quantité de cendres insignifiante ; en outre, le rendement était d'environ 50 grammes par litre de jus de crosnes.

Propriétés. — Ces propriétés ont été déterminées très exactement par C. TANRET. Le stachyose se présente ordinairement sous la forme de cristaux tabulaires appartenant au système clinorhombique. Il cristallise dans l'eau avec 4,5 H²O et dans l'alcool à 90° avec 4 H²O. Il est incolore ; sa saveur est sucrée, moins prononcée que celle du sucre de canne.

Solubilité. — Le stachyose est très soluble dans l'eau : une partie est soluble dans 0,80 d'eau à 15°. Il est moins soluble dans l'alcool et surtout dans l'alcool fort : une par-

tie de stachyose est soluble dans 16,6 d'alcool à 60°, dans 55 parties d'alcool à 70° et dans 400 parties d'alcool à 80°. A l'ébullition, la solubilité dans l'alcool est considérablement augmentée ; cependant l'alcool à 90° et à 95°, même bouillant, dissout difficilement le stachyose.

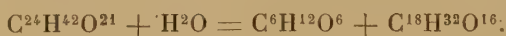
Pouvoir rotatoire. — Le stachyose est fortement dextrogyre. Cristallisé dans l'eau et desséché ensuite à l'air, son pouvoir rotatoire spécifique est de $\alpha_D = + 132^{\circ},50$ à 133° , ce qui correspond à $+ 148^{\circ},90$ pour le sucre anhydre ; il ne présente pas le phénomène de multirotation. Enfin son pouvoir rotatoire ne varie pas sensiblement avec la température.

Action de la chaleur. — Lorsqu'on chauffe le stachyose cristallisé en tube effilé, il fond vers $+ 100^{\circ}$. Si on prend la précaution de le dessécher dans le vide sulfurique, puis si on le porte à l'étuve à $115-120^{\circ}$ pendant plusieurs heures, il perd toute son eau de cristallisation.

La perte en eau du sucre cristallisé dans l'eau est de 10,20 à 10,40 p. 100 ; pour le sucre cristallisé dans l'alcool à 90°, elle est seulement de 9,50 p. 100 environ. Or, si l'on considère les deux sucres cristallisés dans l'eau et dans l'alcool comme renfermant $4,5H^2O$ et $4H^2O$ dans leur molécule, on obtient par le calcul une perte en eau de 10,85 p. 100 et de 9,75 p. 100. Le sucre anhydre chauffé en tube effilé devient pâteux vers $142^{\circ}-145^{\circ}$, puis il fond complètement vers 170° sans se colorer. La température à laquelle commence à fondre le stachyose anhydre n'est pas constante ; en effet, pendant la dessiccation, le sucre fixe une petite quantité d'eau et devient légèrement réducteur ; on n'a donc plus un stachyose pur et anhydre, mais un stachyose dont le degré d'hydrolyse est plus ou moins avancé. Aussi, quand on projette des cristaux hydratés sur un bloc Maquenne chauffé à 150° , il se produit une déshydratation immédiate, et la fusion n'a lieu qu'à 170° .

Action des acides. — La solution aqueuse de stachyose ne réduit pas la liqueur de Fehling; mais, si on la soumet à l'action des acides minéraux étendus ou des ferments hydratants, elle s'hydrolyse rapidement et devient réductrice.

L'hydrolyse du stachyose par les acides s'effectue en deux phases. Dans une première phase, il y a fixation d'une molécule d'eau avec formation d'une molécule de lévulose et d'une molécule de mannitriose comme l'indique la formule suivante :



Puis, l'action des acides se continuant, le sucre intermédiaire se dédouble à son tour en une molécule de glucose et deux molécules de galactose :



De sorte que l'hydrolyse totale du stachyose conduit à la formation de quatre molécules de monose, comprenant un lévulose, un glucose et deux galactoses :



Action de l'acide acétique. — Lorsqu'on fait agir sur le stachyose l'acide acétique à 20 p. 100, l'hydrolyse s'arrête à la première phase. C'est en s'appuyant sur la différence d'action des acides minéraux étendus et de l'acide acétique que C. TANRET (1) a établi la constitution du stachyose. Il faisait une première hydrolyse au moyen de l'acide acétique à 20 p. 100; le produit était épuisé par l'éther afin d'enlever l'acide, puis par l'acool à 95° bouillant; dans ces conditions, la plus grande partie du lévulose passait en solution. La solution alcoolique de lévulose était alors

(1) *Loc. cit.*

traitée en vue d'en isoler ce sucre. Quant au second produit provenant de l'hydrolyse, il avait un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +167^\circ$, c'est-à-dire égal à celui du mannitriose; il était chauffé avec de l'acide sulfurique à 3 p. 100 et donnait, en se dédoublant, du glucose et du galactose.

Action de l'acide sulfurique étendu. — J'ai fait certaines expériences qui montrent que l'acide sulfurique lui-même, dans des conditions spéciales, n'hydrolyse pas complètement le stachyose. Il faut alors employer de l'acide très étendu, à 2 p. 1.000, et ne pas chauffer trop longtemps. Voici le détail d'une expérience que j'ai faite pour déterminer cette hydrolyse partielle :

Stachyose crist..... 2 grammes
Acide sulfurique à 2 p. 1000. q. s. pour 100 centimètres cubes.

La solution a été répartie dans cinq tubes; ces tubes scellés ont été chauffés au bain-marie bouillant pendant des temps variables. Après refroidissement, le contenu de chaque tube a été examiné au polarimètre. On a trouvé :

Déviatiou primitive	$\alpha = +5^\circ, 20'$
$t = 5'$	$\alpha = +3^\circ, 48'$
$t = 10'$	$\alpha = +3^\circ, 38'$
$t = 15'$	$\alpha = +3^\circ, 38'$
$t = 20'$	$\alpha = +3^\circ, 38'$
$t = 30'$	$\alpha = +3^\circ, 34'$

Ces résultats montrent bien qu'il y a un temps d'arrêt dans l'hydrolyse du stachyose, puisque, pendant un quart d'heure, la déviation ne change pas. En chauffant encore, on arriverait probablement au dédoublement complet, mais il faudrait sans doute un temps très long. Si l'on compare l'écart entre les déviations observées avant et après l'action de l'acide sulfurique étendu à 2 p. 1000, avec celui que l'on trouve avant et après action de l'invertine sur une solution de stachyose faite au même titre, on voit qu'il est

le même. Par conséquent l'acide sulfurique à 2 p. 1000 agit comme l'invertine, il ne fait que décrocher le lévulose.

BOURQUELOT et HÉRISSEY ont signalé cette action incomplète de l'acide sulfurique à 2 p. 1000, à propos de l'hydrolyse du gentianose (1). L'acide et l'invertine donnaient les mêmes produits d'hydrolyse : du lévulose d'une part et du gentiobiose d'autre part.

Action de l'acide azotique. — On sait que l'oxydation ménagée des corps qui renferment un groupe galactosique donne naissance à de l'acide mucique, facile à caractériser par son point de fusion (213°) et sa faible solubilité dans l'eau. Si donc on oxyde du stachyose au moyen d'acide azotique de densité 1,15, en chauffant au bain-marie jusqu'à ce que les deux tiers du liquide soient évaporés, comme l'a indiqué TOLLENS (2), il se dépose, par refroidissement, des cristaux d'acide mucique dont le poids représente 75 p. 100 du poids de galactose oxydé. En opérant comparativement sur du lactose et sur du stachyose, C. TANRET a établi nettement qu'il entrainait deux molécules de galactose dans la molécule de stachyose. Si l'oxydation est trop énergique, si l'acide employé est concentré, on obtient de l'acide oxalique.

Réactions diverses. — Le stachyose n'est pas précipité de ses solutions, ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb; il est précipité par l'acétate de plomb ammoniacal, et le composé plombique a pour formule $C^{24}H^{34}Pb^4O^{21}$. La baryte ne précipite pas les solutions de stachyose ni à chaud ni à froid; il se fait une combinaison barytique précipitable par l'alcool et dont la formule est : $(C^{24}H^{42}O^{21})^2(BaO)^3$.

(1) Recherches sur le gentianose. *Ann. de Chim. et de Phys.*, [7], t. XXVII, 1902.

(2) *Les Hydrates de carbone*, 1 vol. p. 375, Paris, Dunod, 1896.

Traité par l'anhydride acétique et l'acétate de soude, le stachyose fournit une acétine de formule $C^{21}H^{26}O^5(C^2H^3O^2)^{16}$. Cette substance est très peu soluble dans l'eau; elle se ramollit au-dessous de 100° . Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +127^\circ$ en solution dans l'acide acétique et de $\alpha_D = +125^\circ$ en solution dans l'alcool.

ACTION DES FERMENTS SUR LE STACHYOSE.

Le stachyose est un sucre fermentescible; sous l'influence de la levure de bière, le lévulose, engendré par l'invertine de cette levure aux dépens du stachyose, fermente rapidement. Le manninotriose est plus résistant; à la température ordinaire, il ne fermente pour ainsi dire pas.

L'invertine, les ferments de l'*Aspergillus niger*, l'émulsine, la diastase dédoublent le stachyose d'une façon plus ou moins complète.

Action de l'invertine. — J'ai étudié cette action avec soin: lorsqu'à une solution aqueuse de stachyose on ajoute de l'invertine sous forme de levure tuée dans la proportion de $0^{\text{gr}},50$ pour 100^{cm^3} de solution, ce sucre est dédoublé en lévulose, d'une part, et manninotriose, d'autre part; par suite, l'observation polarimétrique accuse un recul vers la gauche de la déviation primitive; en même temps, la liqueur devient réductrice.

Soit, par exemple, une solution renfermant 1 gramme de stachyose cristallisé avec $4,5H^2O$ pour 100^{cm^3} d'eau; sa déviation primitive est de $\alpha = +2^\circ 38'(l=2)$. Quand l'action de l'invertine est terminée, c'est-à-dire au bout de deux jours, la déviation n'est plus que de $\alpha = +1^\circ 50'$. La solution contient alors une proportion de sucre réducteur qui est de $0^{\text{gr}},48$ p. 100 exprimé en sucre interverti. Admettons, pour un instant, que ce sucre réducteur soit bien du sucre interverti, et que nous ne connaissions pas

la nature du sucre en solution, le raisonnement sera le suivant :

0^{gr},48 de sucre interverti proviennent de :

$$0,48 \times 0,95 = 0,456 \text{ de saccharose.}$$

Or, 0^{gr},48 de sucre interverti fournissent une déviation gauche de :

$$\frac{0,48 \times 2 \times -19,5}{100} = -0^{\circ},187 = -11',2.$$

Et 0^{gr},456 de saccharose fournissent une déviation droite de :

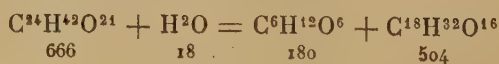
$$\frac{0,456 \times 2 \times 66,6}{100} = +0,607 = +36',4.$$

Par conséquent, la déviation primitive a été ramenée vers la gauche d'un nombre égal à la somme des deux nombres calculés, soit 47',6. Or, l'observation polarimétrique a donné un écart de 48'.

Cette coïncidence entre la différence de déviation et le pouvoir réducteur s'explique facilement. En effet, l'hydrolyse du stachyose donne naissance à une molécule de lévulose et à une molécule de manninotriose par fixation d'une molécule d'eau; or, dans le cas actuel, on hydrolyse 1 gramme de stachyose cristallisé, c'est-à-dire 0^{gr},891 de sucre anhydre. Ces 0^{gr},891 de stachyose fournissent, après hydrolyse, un mélange de lévulose et de manninotriose dont le poids est de :

$$\frac{0,891 \times 684}{666} = 0^{\text{gr}},915.$$

En examinant la formule suivante :



on voit que le poids du lévulose est de :

$$\frac{0,915 \times 180}{684} = 0,240$$

et celui du manninotriose de :

$$\frac{0,915 \times 504}{684} = 0,675.$$

Calculons maintenant la déviation correspondant à chacun de ces deux sucres; on a pour le lévulose :

$$\alpha = \frac{0,240 \times (-101,38 - 0,56 \times 18 + 0,108 \times 0,14) \times 2}{100} = -0^{\circ},438$$

pour la manninotriose :

$$\alpha = \frac{0,675 \times 167 \times 2}{100} = +2^{\circ},255.$$

Par conséquent, la déviation correspondant au mélange de lévulose et de manninotriose est égale à :

$$\alpha = 2^{\circ},255 - 0^{\circ},438 = 1^{\circ},817.$$

Or, la solution de stachyose avait une déviation de :

$$\alpha = +2^{\circ},633.$$

La différence de déviation, résultant de l'inversion, est donc égale à :

$$2^{\circ},633 - 1^{\circ},817 = 0^{\circ},816 = 48',9.$$

Ce nombre coïncide, à moins d'une minute près, avec celui que donne l'observation polarimétrique.

Envisageons maintenant le pouvoir réducteur: 0^{gr},240 de lévulose réduisent comme 0^{gr},235 de sucre interverti; d'autre part, 0^{gr},675 de manninotriose réduisent comme 0^{gr},2227 de glucose, c'est-à-dire comme 0^{gr},2344 de sucre interverti; la solution réductrice renferme donc :

$$0,2344 + 0,235 = 0,4694$$

de sucre interverti. On a trouvé par le dosage, 0^{gr},48 de sucre interverti.

Ces résultats prouvent bien que l'invertine ne dépasse pas la première phase de l'hydrolyse; elle s'arrête au même point que l'acide sulfurique à 2 p. 1000 ou l'acide acétique à 20 p. 100. En outre, ils montrent que, comme je le disais dans le chapitre précédent, les indications fournies par l'invertine ne permettent pas de caractériser un polysaccharide sans l'avoir préalablement isolé.

Action de l'émulsine. — Lorsqu'on ajoute de l'émulsine, dans la proportion de 0^{gr},20 pour 100^{cm³}, à une solution de stachyose à 1 ou 2 p. 100, préalablement soumise à l'action de l'invertine, on ne remarque le lendemain aucun changement appréciable dans le pouvoir réducteur, ni dans les propriétés optiques; à peine observe-t-on un recul de deux ou quatre minutes que l'on peut attribuer à l'action de l'émulsine elle-même sur la lumière polarisée; cependant, au bout de quelques jours, la déviation subit un recul vers la gauche, et le pouvoir réducteur augmente. Cette action de l'émulsine sur le stachyose a été signalée par C. TANRET en examinant des solutions qui avaient été hydrolysées partiellement par l'émulsine ou par le liquide d'*Aspergillus niger*. Tout récemment, J. VINTILESCO (1) a montré que l'émulsine dédouble complètement le stachyose, à la façon des acides minéraux et que, pour obtenir l'hydrolyse totale, il faut employer l'émulsine dans la proportion de 0^{gr},50 pour 100^{cm³} et ajouter 0^{gr},10 à 0^{gr},15 d'acide acétique par 100^{cm³} de solution. C'est que l'émulsine, mélange de plusieurs ferments, renferme en très petite quantité une diastase susceptible de dédoubler le manninotriose, diastase que VINTILESCO a désignée sous le nom de manninotriase. D'autre part, VINTILESCO est parvenu à faire

(1) Etude de l'action des ferments sur le stachyosé. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6] XXX, p. 167, 1909.

produire une telle diastase à de la levure haute en cultivant cette dernière sur des solutions aqueuses de stachyose.

Dans la recherche des glucosides par la méthode biochimique, il ne faudra donc pas perdre de vue l'influence de l'émulsine sur le stachyose. En effet, supposons une plante renfermant une très petite quantité d'un glucoside lévogyre dont le pouvoir rotatoire est faible ; après action de l'émulsine, on n'observera qu'un retour à droite de quelques minutes ; si la plante contient du stachyose, l'hydrolyse du manninotriose occasionnera un recul de la déviation vers la gauche ; or il peut arriver que le retour à droite et le recul à gauche soient égaux en valeur absolue ; par suite, il y aura compensation.

Dans ce cas, on ne s'apercevra de l'existence d'un sucre et d'un glucoside hydrolysables par l'émulsine, que par l'augmentation du sucre réducteur.

Enfin la présence simultanée du stachyose et d'un glucoside ne permet pas l'emploi des données numériques sur lesquelles on s'appuie pour la recherche des glucosides hydrolysables par l'émulsine. BOURQUELOT (1) a insisté sur ce fait, que la quantité de sucre réducteur formé pour un retour de 1° varie avec chaque glucoside ; elle confère à chacun d'eux une sorte d'individualité. Or l'hydrolyse du manninotriose provoque la formation d'une certaine quantité de sucre réducteur, qui s'ajoute au glucose fourni par le glucoside ; il n'est donc plus possible d'établir de rapport entre la quantité de sucre réducteur et le retour observé, et, par suite, de prévoir, avant toute extraction, si le glucoside est nouveau ou encore si la plante renferme plusieurs glucosides hydrolysables par l'émulsine.

(1) Sur quelques données numériques facilitant la recherche des glucosides hydrolysables par l'émulsine. *R. C. Soc. de Biol.*, LX, p. 510, 1906, et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXIII, p. 369, 1906.

CHAPTRE III

Isolement et caractérisation du stachyose des organes souterrains d'un certain nombre de plantes de la famille des Labiées.

Pour isoler le stachyose des différents organes que j'ai étudiés, je me suis servi du procédé suivant : L'extrait alcoolique de la plante était dissous dans dix fois son poids d'eau, puis la solution était déféquée au moyen de sous-acétate de plomb en léger excès ; après filtration, l'excès de plomb était enlevé par de l'acide sulfurique au dixième. Le liquide filtré était alors trituré au mortier avec un poids d'hydrate de baryte à peu près égal à celui de l'extrait employé ; il se formait une combinaison barytique soluble. Après filtration, le liquide était additionné de deux fois son volume d'alcool à 85° ; la combinaison barytique était ainsi précipitée ; on la recueillait et on l'essorait sur un entonnoir de Buchner, puis on la lavait à l'alcool à 95° et on la délayait dans cinq fois son poids d'eau. Le liquide ainsi obtenu était soumis à un courant d'acide carbonique qui dégageait le sucre de sa combinaison barytique ; on filtrait. Le liquide clair était alors porté à l'ébullition pendant quelques minutes pour décomposer le bi-carbonate de baryum, puis filtré et distillé à sec sous pression réduite. Le résidu était alors chauffé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec de l'alcool de concentration différente ; on employait successivement l'alcool à 95°, à 90°, à 85°, à 80° et à 75°.

Le liquide alcoolique était abandonné jusqu'au lendemain, décanté dans un flacon et amorcé avec du stachyose; au bout de quelques jours, les parois du flacon se tapissaient de petits cristaux. La cristallisation la plus abondante avait lieu dans les liqueurs provenant des reprises par l'alcool à 80°.

J'ai appliqué ce procédé d'extraction aux organes souterrains de plusieurs plantes appartenant aux différentes tribus de la famille des Labiées. Dans l'exposé de mes recherches, je passerai en revue les plantes de ces tribus, dans l'ordre où elles sont rangées au jardin botanique de l'Ecole supérieure de Pharmacie.

I. — *Mentha sylvestris* L. (Tribu des menthées.)

100 grammes de parties souterraines, récoltées le 16 juin 1909 dans la Haute-Marne, ont été traités le lendemain. L'extrait a été dissous dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 100^{cm3} de liquide. On a déféqué avec un dixième d'extrait de saturne (1=2).

A) *Liquide témoin.*

Déviation.....	+ 3° 2'
Sucre réducteur p. 100 ^{cm3}	0 ^{gr} ,092

B) *Après action de l'invertine.*

Déviation.....	+ 2° 14'
Sucre réducteur p. 100 ^{cm3}	0 ^{gr} ,555

Il s'est donc formé 0^{gr},463 de sucre réducteur (recul observé: 48', calculé: 46').

C) *Après action de l'émulsine (3 jours).*

Déviation.....	+ 2° 14'
Sucre réducteur pour 100 ^{cm3}	0 ^{gr} ,555

La plante essayée contient donc un sucre dédoublable par l'invertine, dont le produit de dédoublement est fortement dextrogyre et n'est pas hydrolysé par l'émulsine au

bout de trois jours; on peut donc envisager comme possible la présence du stachyose dans cette plante.

Extraction du sucre. — 2150 grammes de parties souterraines sont projetés dans dix litres d'alcool à 85° bouillant contenant du carbonate de calcium en suspension; on poursuit l'ébullition pendant vingt minutes. Après refroidissement, on décante l'alcool et on broie la plante à la machine; la poudre grossière est soumise à deux épuisements d'une durée de quarante minutes; on emploie, pour le premier, l'alcool qui a servi dans l'opération précédente, le second est effectué avec cinq litres d'alcool à 75°. Les liqueurs sont réunies, filtrées et distillées sous pression réduite jusqu'à consistance d'extrait mou.

L'extrait, pesant 110^{gr}, est dissous dans deux litres d'eau environ; la solution est additionnée de 130^{cm³} de sous-acétate de plomb et filtrée, puis l'excès de plomb est précipité par 60^{cm³} d'acide sulfurique au dixième. Après filtration, le liquide est trituré avec 125^{gr} d'hydrate de baryte; on précipite alors le sucrate de baryte par trois litres d'alcool à 85°. Le précipité est recueilli, lavé à l'alcool et délayé dans 1600^{cm³} d'eau; on fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide et on filtre. On fait bouillir le liquide filtré, et, après refroidissement, on filtre de nouveau. On distille à sec sous pression réduite et on obtient un résidu pesant environ 35 grammes.

Le résidu a été repris une fois par 50^{cm³} d'alcool à 95°, une fois par 50^{cm³} d'alcool à 90°, deux fois par 100^{cm³} d'alcool à 85° et quatre fois par 100^{cm³} d'alcool à 80°; comme la cristallisation tardait à se produire, on a fait une seconde série de reprises dans les mêmes conditions; au bout de plusieurs semaines, les cristaux ont commencé à se déposer dans les liquides provenant des reprises faites avec l'alcool à 85°.

Identification du sucre. — Les cristaux de la troisième reprise ont été recueillis et desséchés à l'air libre.

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 130^{\circ},75$$

$$(\alpha = + 34', \quad v = 15^{\text{cm}^3}, \quad p = 0,0325, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le corps cristallisé fond à $+ 100^{\circ}$; anhydre, il fond à $+ 170^{\circ}$ (bloc Maquenne).

Action de l'invertine. — La solution qui a servi à déterminer le pouvoir rotatoire ne réduit pas la liqueur de Fehling; après action de l'invertine, elle contient $0^{\text{gr}},14$ de sucre réducteur pour 100^{cm^3} et accuse une déviation de $+ 20'$. Il s'est donc produit un recul de $14'$, correspondant à la formation de $0^{\text{gr}},14$ de sucre réducteur exprimé en sucre interverti.

Ces caractères suffisent à prouver que le sucre isolé du *Mentha sylvestris* est du stachyose. Je n'en ai obtenu que quelques centigrammes, les liqueurs alcooliques à 80° n'ayant pas cristallisé, même au bout de plusieurs mois; j'ai essayé de provoquer la cristallisation en plaçant les flacons dans un endroit frais ou encore en ajoutant de l'éther aux liquides alcooliques; dans les deux cas, j'ai constaté la formation d'un extrait incolore.

II. — *Origanum vulgare* L. (tribu des origanées.)

20 ogrammes de parties souterraines, récoltées le 12 juin 1909 dans la Haute-Marne, ont été traités le lendemain. L'extrait alcoolique a été dissous dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 200^{cm^3} de liquide. Après défécation par un dixième de sous-acétate de plomb, on obtient les résultats suivants ($l = 2$) :

A) <i>Liquide témoin.</i>	
Déviation.....	$+ 1^{\circ} 52'$
Sucre réducteur p. 100^{cm^3}	0

B) *Après action de l'invertine (2 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 6'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes...	0 ^{gr} ,471

Donc, formation de 0^{gr},471 de sucre réducteur (recul observé : 46', calculé : 46') pouvant provenir du dédoublement de saccharose simple ou combiné.

C) *Après action de l'émulsine (18 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 2'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes...	0 ^{gr} ,52

Il s'est donc formé 0^{gr},049 de sucre réducteur correspondant à un recul de 4'.

Par conséquent il existe dans l'origan un principe dédoublable par l'invertine et lentement hydrolysable par l'émulsine.

Extraction du sucre. — On projette 1.250 grammes d'organes souterrains frais dans six litres d'alcool à 85° bouillant, préalablement additionné de carbonate de calcium; on maintient l'ébullition vingt minutes. Puis, on les broie à la machine et on les épuise une première fois en les faisant bouillir pendant 40 minutes avec l'alcool employé précédemment, une seconde fois avec 2.500^{cm3} d'alcool à 75°. Les liquides alcooliques sont alors réunis, filtrés et distillés en présence de carbonate de calcium jusqu'à consistance d'extrait mou; on obtient ainsi 85^{gr} d'extrait.

On dissout l'extrait dans 1.500^{cm3} d'eau, on défèque la solution avec 125^{cm3} de sous-acétate de plomb et on élimine l'excès de plomb avec 40^{cm3} d'acide sulfurique au dixième. On filtre, puis on triture le liquide avec 80^{gr} d'hydrate de baryte; après filtration, la combinaison barytique est précipitée par trois litres d'alcool à 85°. Le précipité est recueilli et essoré sur un entonnoir de Buchner; on le dissout dans 800^{cm3} d'eau et on soumet le liquide à l'action de l'acide carbonique. On filtre, on fait bouillir

quelques minutes ; après refroidissement, on filtre et on distille sous pression réduite.

Sur le résidu, qui pèse environ 15 grammes, on fait cinq reprises, chacune avec 50^{cm³} d'alcool bouillant de concentration différente : 95°, 90°, 85°, 80° et 75°. Les liqueurs sont filtrées au bout de 24 heures et amorcées avec du stachyose : la cristallisation commence immédiatement.

Identification du sucre. — La caractérisation du sucre a été faite sur des cristaux provenant de la troisième et de la cinquième reprises, desséchés à l'air libre.

Pouvoir rotatoire. — On a trouvé, pour les cristaux recueillis dans l'alcool à 75° :

$$\alpha_D = + 129^{\circ},67$$

$$(\alpha = + 3^{\circ}12', \quad v = 25^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},3085, \quad l = 2)$$

et pour les cristaux recueillis dans l'alcool à 85° :

$$\alpha_D = + 132^{\circ},01$$

$$(\alpha = + 1^{\circ}4', \quad v = 15^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},0606, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le produit cristallisé fond à + 100-101°; anhydre, il fond à + 170° (bloc Maquenne).

Action de l'invertine. — La solution utilisée pour la détermination du pouvoir rotatoire n'est pas réductrice; après action de l'invertine, sa déviation est de + 2° 12' et elle renferme 0^{gr},609 de sucre réducteur p. 100. Donc un recul de 1° correspond à la formation de 0^{gr},609 de sucre réducteur exprimé en sucre interverti.

La petite quantité de sucre obtenue ne m'a pas permis de pousser plus loin son identification; d'ailleurs les caractères précédents ne laissent aucun doute sur sa nature, et on peut affirmer qu'il existe du stachyose dans les parties souterraines de l'*Origanum vulgare*.

III. — *Clinopodium vulgare* L. (tribu des mélissées).

50^{gr} de parties souterraines, récoltées dans la Haute-Marne le 22 août 1909, ont été traités le lendemain de la récolte. L'extrait a été dissous dans une quantité d'eau thymolée suffisante pour obtenir 50^{cm3} de liquide. Pour les observations, on a employé 10^{cm3} de liquide, 10^{cm3} d'eau et 2^{cm3} d'extrait de saturne ($l = 2$).

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou.....	+ 2° 24'
Sucre réducteur p. 100	0

B) *Après action de l'invertine (6 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 26'
Sucre réducteur p. 100	0 ^{gr} ,595

Donc formation de 0^{gr},595 de sucre réducteur (recul observé : 58' ; calculé : 58') provenant du dédoublement de saccharose pur ou combiné.

C) *Après action de l'émulsine (8 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 20'
Sucre réducteur p. 100	0 ^{gr} ,653

Il s'est donc formé 0^{gr},658 de sucre réducteur correspondant à un recul de 6'.

Ainsi, le principe contenu dans le *Clinopodium vulgare*, soumis à l'action de l'invertine, donne naissance à un produit dextrogyre, lentement hydrolysé par l'émulsine ; on peut donc songer au stachyose.

Extraction du sucre. — 630^{gr} de parties souterraines sont projetés dans 3^{lit} d'alcool à 85° bouillant, tenant en suspension quelques grammes de carbonate de calcium. Après vingt minutes d'ébullition, l'alcool est décanté et les plantes sont broyées à la machine ; le produit du broyage est épuisé d'abord par l'alcool qui a servi à détruire les

ferments que pouvait contenir la plante, puis par 1500^{cm3} d'alcool à 75°. Le produit alcoolique est filtré et distillé au bain-marie ; on finit la distillation dans le vide partiel, avec précaution, car le liquide hydro-alcoolique mousse abondamment.

On obtient ainsi environ 35^{gr} d'extrait ; on le dissout dans 630^{cm3} d'eau et on défèque avec 35^{cm3} d'extrait de saturne ; on élimine l'excès de plomb avec 30^{cm3} d'acide sulfurique au dixième ; le liquide filtré est trituré avec 100^{gr} de baryte. On précipite alors la combinaison barytique en ajoutant au liquide précédent 1200^{cm3} d'alcool à 85°. On recueille le précipité, on le lave et on le met en solution dans 550^{cm3} d'eau ; on fait passer un courant de CO² dans la solution, puis on filtre. On porte le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes ; on filtre après refroidissement, et on évapore à sec sous pression réduite. Le résidu est alors repris par l'alcool bouillant : la première reprise est faite avec 50^{cm3} d'alcool à 95° ; la deuxième avec 50^{cm3} d'alcool à 90° ; la troisième reprise avec 50^{cm3} d'alcool à 85° ; enfin les trois dernières sont faites chacune avec 50^{cm3} d'alcool à 80°.

On décante chaque liqueur après un repos de vingt-quatre heures et on amorce avec du stachyose ; la cristallisation se produit aussitôt.

Identification du sucre. — L'identification a été faite sur les cristaux qui se sont déposés dans une liqueur alcoolique à 80°, et abandonnés à l'air jusqu'à poids constant.

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 128^{\circ},57$$

$$(\alpha = + 2^{\circ}42, \quad v = 15^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},1575, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Les cristaux hydratés fondent vers 99-100° ; anhydres ils fondent vers + 170° (bloc Maquenne).

Détermination de la matière sèche. — $0^{\text{gr}},4385$ de produit desséché dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à $115-120^{\circ}$, ont perdu $0^{\text{gr}},0425$.

Perte p. 100 9,6

Action de l'invertine. — La solution avec laquelle on a déterminé le pouvoir rotatoire n'est pas réductrice; après action de l'invertine, sa rotation n'est plus que de $+ 1^{\circ} 52'$ et elle contient $0^{\text{gr}},51$ de sucre réducteur pour cent; donc un recul de $51'$ correspond à la formation de $0^{\text{gr}},51$ de sucre réducteur.

Production d'acide mucique. — L'oxydation des cristaux au moyen de l'acide azotique de densité 1,15 produit de l'acide mucique que l'on caractérise par son point de fusion; on a trouvé en effet $+ 212^{\circ}$.

Ces caractères établissent nettement que le sucre retiré du *Clinopodium vulgare* est du stachyose.

IV. — *Salvia splendens* L. (tribu des salviées.)

100^{gr} de parties souterraines, récoltées dans la cour d'honneur de l'École de Pharmacie le 10 novembre 1909, ont été traités le lendemain de la récolte. L'extrait a été dissous dans de l'eau thymolée en quantité suffisante pour obtenir 100^{cm^3} de solution; on a déféqué cette solution avec un dixième d'extrait de saturne ($l = 2$).

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou		$+ 50'$
Sucre réducteur p. 100.....		0

B) *Après action de l'invertine (2 jours).*

Déviatiou		$+ 38'$
Sucre réducteur p. 100		$0^{\text{gr}},20$

Donc formation de $0^{\text{gr}},20$ de sucre réducteur, correspondant à un recul de $12'$ (recul observé : $12'$, calculé : $20'$).

C) *Après action de l'émulsine (3 jours).*

Déviatiou		+ 36'
Sucre réducteur p. 100.		$0^{\text{gr}},20$

Le liquide essayé renferme donc un sucre dédoublable par l'invertine ; mais les résultats observés après l'action de ce ferment ne coïncident pas avec ceux que prévoit le calcul lorsqu'on est en présence de saccharose simple ou combiné pur.

Extraction du sucre. — On fait tomber 800^{gr} de parties souterraines fraîches dans 4 litres d'alcool à 85° bouillant, additionné de carbonate de calcium ; on continue l'ébullition pendant vingt minutes. Les racines sont alors coupées en petits morceaux, leur broyage à la machine présentant une trop grande difficulté ; on les fait bouillir quarante minutes avec l'alcool utilisé dans la première opération. On fait un second épuisement avec 2 litres d'alcool à 75° , puis on rassemble les liquides alcooliques. On distille l'alcool et on finit l'évaporation sous pression réduite, jusqu'à consistance d'extrait mou.

On obtient ainsi 25^{gr} d'extrait que l'on dissout dans 350^{cm^3} d'eau ; on défèque la solution par 30^{cm^3} d'extrait de saturne ; après filtration on se débarrasse de l'excès de plomb avec 25^{cm^3} d'acide sulfurique au dixième. Le liquide filtré est alors trituré avec 50^{gr} de baryte hydratée, on filtre et on ajoute 700^{cm^3} d'alcool à 85° pour précipiter la combinaison barytique. On recueille le précipité, on l'essore et on le dissout dans 250^{cm^3} d'eau ; on décompose la combinaison barytique par un courant d'acide carbonique et on filtre. On fait bouillir le liquide quelques minutes et, après refroidissement et filtration, on l'évapore à sec sous pression réduite.

Sur le résidu qui pèse 6^{gr}, on fait quatre reprises, chacune avec 30^{cm³} d'alcool à 95°, à 90°, à 85°, à 80°. Au bout de vingt-quatre heures, chaque liqueur est filtrée et amorcée avec du stachyose : la cristallisation commence immédiatement.

Identification du sucre. — Les cristaux recueillis dans l'alcool à 80° et desséchés à l'air jusqu'à poids constant présentent les caractères suivants :

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 131^{\circ},66$$

$$(\alpha = + 2^{\circ}38', \quad \varphi = 15^{\text{cm}^3}, \quad \rho = 0^{\text{gr}},15, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le produit cristallisé fond à + 100°; après dessiccation à l'étuve à 115-120°, il fond à + 168° (bloc Maquenne).

Action de l'invertine. — La solution qui a servi à déterminer le pouvoir rotatoire n'est pas réductrice. Après action de l'invertine, sa déviation tombe à + 1° 50'; elle renferme alors 0^{gr},48 de sucre réducteur pour cent, correspondant à un recul de 48'.

Production d'acide mucique. — L'oxydation du produit au moyen de l'acide azotique de densité 1,15, donne naissance à de l'acide mucique dont le point de fusion a été trouvé égal à + 212-213°.

On voit, d'après les propriétés qui précèdent, que le sucre retiré des parties souterraines du *Salvia splendens* est bien du stachyose.

V. *Salvia pratensis* L. (tribu des salviées).

50 grammes de parties souterraines, récoltées dans la Haute-Marne le 12 juin 1909, ont été traités le lendemain de

leur récolte. L'extrait a été dissous dans une quantité d'eau thymolée suffisante pour avoir un volume de 60^{cm^3} . Pour les observations, on a employé 10^{cm^3} de solution, 10^{cm^3} d'eau, et 2^{cm^3} de plomb ($l = 2$).

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou.....	+ 2° 4'
Sucre réducteur p. 100.....	0 ^{gr} ,07

B) *Après action de l'invertine (3 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 24'
Sucre réducteur p. 100.....	0 ^{gr} ,43

Donc formation de 0^{gr},36 de sucre réducteur correspondant à un recul de 40' (recul calculé : 36').

C) *Après action de l'émulsine (3 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 22'
Sucre réducteur p. 100.....	0 ^{gr} ,44

Donc l'émulsine est à peu près sans action sur le sucre qui a été dédoublé par l'invertine.

Extraction du sucre. — 300 grammes de parties souterraines fraîches sont traités pendant vingt minutes par 1.500^{cm^3} d'alcool à 85° bouillant, puis on les broie à la machine.

Le produit du broyage est mis à bouillir pendant 40 minutes avec l'alcool utilisé dans la première opération ; une seconde ébullition avec 750^{cm^3} d'alcool à 75° achève l'épuisement de la plante. Les liquides alcooliques sont réunis, distillés sous pression réduite jusqu'à consistance d'extrait mou.

On obtient ainsi 22^{gr} d'extrait que l'on dissout dans 220^{cm^3} d'eau ; on défèque la solution avec 40^{cm^3} d'extrait de saturne, puis on ajoute au produit filtré 20^{cm^3} d'acide sulfurique au dixième pour éliminer l'excès de plomb. On triture alors le liquide filtré avec 25^{gr} d'hydrate de baryte et on précipite la combinaison barytique par 450^{cm^3}

d'alcool à 85°. Le précipité est essoré, lavé à l'alcool et dissous dans 200^{cm3} d'eau; on fait passer un courant d'acide carbonique dans la solution et on filtre; on fait bouillir le liquide clair pendant quelques instants, on filtre après refroidissement, et on évapore à sec. Sur le résidu pesant environ 5 à 6 grammes, on fait des reprises avec 25^{cm3} d'alcool; on emploie successivement l'alcool à 95°, à 90°, à 85°, à 80° et 75°. Après un repos de vingt-quatre heures, on décante les liquides alcooliques et on les amorce avec du stachyose.

Identification du sucre. — Les cristaux de la dernière reprise ont été recueillis et desséchés à l'air libre.

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 133^{\circ},9$$
$$(\alpha = + 30', \quad v = 15^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},028, \quad l = 2)$$

La solution sucrée n'est pas réductrice; elle le devient en la chauffant avec une goutte d'acide sulfurique.

En oxydant le produit cristallisé au moyen de l'acide azotique étendu, on obtient un corps presque insoluble dans l'eau, qui est vraisemblablement de l'acide mucique.

L'identification du sucre n'a pu être poussée plus loin, faute de produit; d'ailleurs le pouvoir rotatoire constitue à lui seul un caractère très important. Si, d'autre part, on se reporte aux résultats obtenus avec le *Salvia splendens*, plante appartenant au même genre botanique, on est parfaitement autorisé à conclure qu'il existe également du stachyose dans les parties souterraines du *Salvia pratensis*.

VI. — *Ballota foetida* L. (tribu des stachydées.)

L'essai a été fait sur 50 grammes de parties souterraines récoltées à Bellevue le 28 juillet 1909 et traitées immédiatement.

L'extrait a été dissous dans l'eau thymolée en quantité suffisante pour obtenir 50^{cm^3} de liquide; le dosage du sucre réducteur et les observations polarimétriques ont été faits avec le liquide filtré provenant d'un mélange de 10^{cm^3} de solution extractive, de 10^{cm^3} d'eau et de 2^{cm^3} d'extrait de saturne ($cl = 2$).

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou.....	+ 1° 32'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes ...	traces

B) *Après action de l'invertine (4 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 4'
Sucre réducteur p. 100.....	0 ^{gr} ,352

Il s'est donc formé environ 0^{gr},352 de sucre réducteur, recul observé : 28'; calculé : 35).

L'action de l'émulsine n'a pas été étudiée.

Extraction du sucre. — On projette 800 grammes d'organes souterrains dans quatre litres d'alcool à 85° bouillant additionné de carbonate de calcium; on maintient l'ébullition vingt minutes. On les passe ensuite à la machine à broyer; la poudre grossière obtenue est mise à bouillir pendant quarante minutes avec les quatre litres d'alcool utilisés dans la première opération; on achève l'épuisement avec un litre d'alcool à 75°. On réunit les liquides alcooliques, et on distille, d'abord au bain-marie, puis sous pression réduite jusqu'à consistance d'extrait mou; on obtient ainsi 35^{gr} d'extrait.

On dissout l'extrait dans 850^{cm^3} d'eau, et on défèque avec 35^{cm^3} d'extrait de saturne; le liquide déféqué est débarrassé de son excès de plomb au moyen de 20^{cm^3} d'acide sulfurique au dixième. On filtre, puis on triture le filtrat avec 100^{gr} d'hydrate de baryte; on ajoute alors à la solution barytique 1.800^{cm^3} d'alcool à 85°. Il se forme un précipité que l'on redissout dans 600^{cm^3} d'eau; on

soumet le liquide à un courant d'acide carbonique; on filtre.

La liqueur sucrée est portée à l'ébullition pendant quelques minutes; après refroidissement, on filtre et on évapore à sec sous pression réduite.

Sur le résidu, on fait cinq reprises: la première avec 50^{cm3} d'alcool à 95°, la seconde avec 50^{cm3} d'alcool à 90° la troisième avec 50^{cm3} d'acool à 85°, les deux autres avec 50^{cm3} d'alcool à 80°. Les liquides alcooliques, décantés après un repos de vingt-quatre heures et amorcés avec du stachyose, cristallisent rapidement.

Identification du sucre. — Les cristaux provenant de la quatrième reprise ont été lavés à l'alcool à 95° et abandonnés à l'air jusqu'à poids constant.

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 131^{\circ},01$$

$$(\alpha = 2^{\circ}50', \quad v = 25^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},27, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le produit cristallisé fond à + 100°; anhydre, il fond à + 170-171° (bloc Maquenne).

Détermination de la matière sèche. — 0^{gr},751 de produit desséchés dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 115-120° ont perdu 0^{gr},0749.

Perte p. 100 9,98

Action de l'invertine. — La solution qui a servi à déterminer le pouvoir rotatoire n'est pas réductrice; après action de l'invertine, elle renferme 0^{gr},54 p. 100 de sucre réducteur, en même temps sa déviation passe de 2° 50' à 1° 56'; donc la production de 0^{gr},54 de sucre réducteur correspond à un recul de 54'.

Production d'acide mucique. — Le dosage du galactose à l'état d'acide mucique a donné une quantité d'acide mucique égale à 33,3 p. 100 du poids du produit mis en œuvre;

l'acide mucique a ensuite été caractérisé par son point de fusion que l'on a trouvé de $+ 210^{\circ}$.

D'après ces résultats, on voit que le sucre isolé des parties souterraines du *Ballota foetida* est du stachyose.

VII. — *Lamium album* L. (tribu des stachydées).

Je ne décrirai ici que le traitement effectué sur les parties souterraines du *Lamium album* dans le but d'en isoler du stachyose et d'y caractériser un glucoside ; je réserve pour le chapitre suivant les recherches faites sur les différents organes de cette plante.

336 grammes d'organes frais ont été traités par 1500^{cm³} d'alcool à 85° bouillant auquel on avait ajouté 2 à 3 grammes de carbonate de calcium ; on a maintenu l'ébullition pendant vingt minutes. Après refroidissement, on a décanté l'alcool, puis on a broyé la plante à la machine ; on a obtenu une poudre grossière que l'on a traitée à l'ébullition par le même alcool à 85° en maintenant l'ébullition environ quarante minutes. Après refroidissement, on a décanté l'alcool et fait un second traitement analogue au précédent avec 800^{cm³} d'alcool à 85° ; on a exprimé alors la poudre, réuni les liqueurs alcooliques et filtré. Le liquide filtré a été distillé et évaporé sous pression réduite jusqu'à consistance d'extrait.

Une petite portion de l'extrait (4^{gr} environ) a été prélevée et dissoute dans 60^{cm³} d'eau thymolée ; la solution ainsi obtenue a été divisée en deux parties dont l'une (B) a été additionnée d'invertine, et l'autre (A) laissée comme témoin. Après un séjour de quarante-huit heures à l'étuve à 37°, les deux solutions ont été examinées au polarimètre ; on a trouvé pour les liquides déféqués par un dixième d'extrait de saturne ($l = 2$) :

$$\begin{array}{c} \text{A} \\ \alpha = + 4^{\circ} 14' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{B} \\ \alpha = + 2^{\circ} 16' \end{array}$$

Il s'était donc produit vers la gauche une diminution de la rotation primitive et cette rotation était encore assez fortement dextrogyre ; de plus le liquide (A) ne réduisait pas sensiblement la liqueur cupro-potassique, tandis que le liquide B était très réducteur ; il y avait donc eu formation de sucre réducteur.

Le fait d'avoir une rotation droite assez forte, après l'action de l'invertine, mérite d'attirer l'attention ; en effet, le produit de dédoublement résultant de l'action de l'invertine sur le raffinose ou le stachyose est toujours fortement dextrogyre ; on pouvait donc songer à la présence d'un sucre se rapprochant du raffinose ou du stachyose.

Ce qui restait du liquide (B) a été alors chauffé cinq minutes au bain-marie bouillant pour détruire l'invertine, puis, après refroidissement, additionné d'émulsine et porté à l'étuve à 37°. Au bout de vingt-quatre heures, la déviation polarimétrique de la liqueur déféquée était de $\alpha = + 3^{\circ} 12'$ ($l = 2$), c'est-à-dire qu'il y avait eu un retour vers la droite du plan de polarisation ; de plus, le liquide essayé à la liqueur cupro-potassique accusait une augmentation de la quantité de sucre réducteur produit par l'invertine. On pouvait donc vraisemblablement supposer qu'il existait dans le liquide un glucoside dédoublable par l'émulsine. Pour vérifier cette hypothèse, l'extrait total a été épuisé à trois reprises différentes, chaque fois par 200^{cm}³ d'un mélange d'un volume d'alcool à 95° et de quatre volumes d'éther acétique hydraté afin d'enlever le produit glucosidique.

Extraction du sucre. — Après avoir épuisé l'extrait qui pesait environ 22^{gr}, on l'a dissous dans 200^{cm}³ d'eau ; on a déféqué la solution obtenue par un léger excès de sous-acétate de plomb, on a filtré, puis précipité l'excès de plomb par 20^{cm}³ d'acide sulfurique au dixième ; on a

filtré. Le liquide filtré a été additionné au mortier de 20^{gr} d'hydrate de baryte ; on a ajouté à la solution barytique filtrée deux volumes d'alcool à 85° ; il s'est fait un précipité qui a été essoré et délayé dans 180^{cm³} d'eau environ. On a fait passer lentement, dans ce liquide, un courant d'acide carbonique pour décomposer la combinaison barytique, puis on a fait bouillir la solution pour décomposer le bicarbonate de baryum ; on a filtré. On a ainsi obtenu une solution sucrée qui a été évaporée sous pression réduite. Le résidu de cette évaporation a été repris à l'ébullition à reflux par de l'alcool à différents degrés : on a fait une première reprise par 50^{cm³} d'alcool à 95°, une seconde reprise par 50^{cm³} d'alcool à 90°, une troisième et une quatrième chacune par 50^{cm³} d'alcool à 85°, une cinquième et une sixième par 50^{cm³} d'alcool à 80°.

Chaque reprise a été filtrée après refroidissement et repos de vingt-quatre heures ; sur amorce du stachyose, toutes ces reprises ont donné une cristallisation qui a été surtout marquée dans celles faites avec l'alcool à 80° et l'alcool à 85°.

Identification du sucre. — Les cristaux ont été recueillis, lavés avec un peu d'alcool et séchés à l'air libre jusqu'à poids constant.

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 132^{\circ},98$$

$$(\alpha = + 5^{\circ}10', \quad v = 15^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},291, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le produit cristallisé fond vers 98-99° en tube effilé ouvert ; desséché à l'étuve à 115-120°, il ne fond plus que vers 168° (bloc Maquenne).

Action de l'invertine. — Le sucre ne réduit pas la liqueur cupro-potassique. Après action de l'invertine, le

pouvoir rotatoire diminue : la solution qui a servi à déterminer le pouvoir rotatoire donne en effet alors une rotation de $+ 3^{\circ},38'$.

En même temps, le dosage montre qu'il s'est fait $0^{\text{gr}},97$ de sucre réducteur pour 100^{cm^3} de liquide.

Ces divers essais faits comparativement sur les cristaux isolés du *Lamium album* et sur du stachyose extrait antérieurement du *Stachys tuberifera* ont donné des résultats absolument concordants ; on peut donc affirmer que le sucre isolé des organes souterrains du *Lamium album* n'est autre que le stachyose.

Glucoside. — Pour mettre en évidence le glucoside contenu dans l'ortie blanche, la solution, résultant du traitement de l'extrait primitif par le mélange éther acétique et alcool mentionné plus haut, a été distillée et évaporée à sec. Le résidu a été redissous dans 80^{cm^3} d'eau thymolée ; la solution a été divisée en deux portions dont l'une (B) a été additionnée d'émulsine, et l'autre (A) a servi de témoin. L'action de l'émulsine s'est manifestée par un changement de la rotation primitive.

A	B
$\alpha = - 1^{\circ}$	$\alpha = - 10'$ (après 10 jours).

Le liquide témoin était à peine réducteur ; la solution (B), au contraire, réduisait fortement la liqueur de Fehling.

Le retour vers la droite du plan de polarisation et l'augmentation du pouvoir réducteur produits sous l'influence de l'émulsine montrent qu'il existe dans le *Lamium album* un principe de nature glucosidique hydrolysable par ce ferment.

VIII. — *Stachys lanata* Mœnch (tribu des stachydées).

L'essai a été effectué sur 100^{gr} de parties souterraines récoltées dans la Haute-Marne le 30 mars 1909

et traitées le lendemain; on a dissous l'extrait dans l'eau thymolée en quantité suffisante pour obtenir 100cm^3 de liquide.

A) *Liquide témoin* (10cm^3 liquide + 10cm^3 eau + 2cm^3 Pb).

Déviatiou.....	+ 3° 8'
Sucre réducteur p. 100cm^3	0

B) *Après action de l'invertine* (4 jours).

Déviatiou.....	+ 2° 2'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes...	$0^{\text{gr}},862$

Il s'est donc formé $0^{\text{gr}},862$ de sucre réducteur (recol observé $1^{\circ},6'$, calculé: $1^{\circ},25'$).

C) *Après action de l'émulsine* (6 jours).

Déviatiou.....	+ 1° 58'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes...	$0^{\text{gr}},893$

Donc formation de $0^{\text{gr}},031$ de sucre réducteur correspondant à un recul de 4'.

La plante renferme donc un sucre qui, d'après les données analytiques de l'expérience, ne saurait être considéré tout au moins comme du saccharose pur. En outre, ce sucre est hydrolysé légèrement par l'émulsine; de plus, la rotation est dextrogyre après l'action de l'invertine; on peut donc, avec plus de raison, soupçonner la présence du stachyose dans les organes essayés.

Extraction du sucre. — 960 grammes d'organes souterrains frais ont été traités par deux litres d'alcool à 85° bouillant en présence de carbonate de calcium; l'ébullition a été maintenue vingt minutes. Après refroidissement, la plante a été broyée à la machine, puis mise à bouillir pendant quarante minutes avec 2.800cm^3 d'alcool à 85° auxquels on a ajouté les deux litres employés dans l'opération précédente; après refroidissement, l'alcool a été décanté et l'épuisement a été achevé avec 2.400cm^3 d'alcool à 80° . Les

liquides alcooliques ont été réunis, filtrés et distillés au bain-marie, puis évaporés sous pression réduite jusqu'à consistance d'extrait mou; l'extrait ainsi obtenu pesait 93 grammes.

On l'a dissous dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 930^{cm³} de liquide environ; la solution a été défé- quée par 175^{cm³} d'extrait de saturne, et l'excès de plomb précipité par 75^{cm³} d'acide sulfurique au dixième. Après filtration, le liquide clair a été trituré au mortier avec 75^{gr} d'hydrate de baryte; on a filtré; la solution a été additionnée de 1,600^{cm³} d'alcool à 85°; il s'est formé un précipité qui a été recueilli, essoré, lavé à l'alcool, puis dissous dans 800^{cm³} d'eau. La combinaison barytique a été alors décomposée par un courant d'acide carbonique; après filtration, la solution sucrée a été portée à l'ébullition pen- dant quelques minutes, puis filtrée et évaporée complè- tement dans le vide.

Sur le résidu, on a fait une reprise avec de l'alcool à 95°, une avec de l'alcool à 90°, trois avec de l'alcool à 85° et enfin trois avec de l'alcool à 80°. Chaque reprise était faite avec 50^{cm³} d'alcool; après un repos de 24 heures, le liquide alcoolique était décanté et amorcé avec du sta- chyose. Au bout de quelques jours, la cristallisation était terminée, sauf dans les liqueurs alcooliques provenant des deux premières reprises où les cristaux ne s'étaient formés que sur l'amorce.

Identification du sucre. — L'identification du sucre a été faite sur des cristaux recueillis dans l'alcool à 80° et abandonnés à l'air jusqu'à poids constant.

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 132^{\circ},80$$

$$(\alpha = + 3^{\circ}10', \quad v = 25^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},298, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le produit cristallisé fond à + 100°.

Après dessiccation dans le vide sulfurique et mise à l'étuve à 115-120°, le produit fond à +170° (bloc Maquenne).

Détermination de la matière sèche. — 0^{gr},695 de produit desséchés dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 115-120° ont perdu 0^{gr},0636

Perte p. 100 9,2

Action de l'invertine. — La solution sucrée ne réduit pas la liqueur de Fehling; après action de l'invertine, la solution qui a servi à déterminer le pouvoir rotatoire accuse une rotation de + 2° 14' et contient 0^{gr},58 p. 100 de sucre réducteur correspondant à un recul de 56'.

Production d'acide mucique. — L'oxydation de 1^{gr},003 de sucre à caractériser et de 1^{gr},011 de lactose, par l'acide azotique de densité 1,15, a donné respectivement 0^{gr},322 et 0^{gr},324 d'acide mucique. Ce dernier a été caractérisé par son point de fusion que l'on a trouvé égal à + 212° (bloc Maquenne).

Par conséquent, le sucre retiré du *Stachys lanata* possède toutes les propriétés du stachyose.

IX. — *Stachys recta* L. (tribu des stachydées).

100 grammes de parties souterraines, récoltées le 12 novembre 1909 dans la Haute-Marne, ont été traités le lendemain. On a dissous l'extrait dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un volume de 100^{cm3}; la solution a été déféquée avec un dixième d'extrait de saturne (*l*=2).

A) *Liquide témoin.*

Déviation..... + 5° 52'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes ... 0^{gr},06

B) *Après action de l'invertine (3 jours).*

Déviatiou.....	+ 3° 32'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes ...	1 ^{gr} ,47

Il s'est donc formé 1^{gr},41 de sucre réducteur, (recol observé : 2° 20'; calculé : 2° 20') aux dépens de saccharose simple ou combiné.

C) *Après action de l'émulsine (2 jours).*

Déviatiou.....	+ 3° 32'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes ...	1 ^{gr} ,47

Par conséquent il existe, dans la plante essayée, un principe dédoublable par l'invertine, dont le produit de dédoublement reste très dextrogyre.

Extraction du sucre. — On fait tomber 600 grammes d'organes frais dans trois litres d'alcool à 85° tenant en suspension une petite quantité de carbonate de calcium; on maintient l'ébullition pendant vingt minutes. On broie la plante à la machine; le produit du broyage est épuisé par les trois litres d'alcool utilisés dans la première opération puis par 1500^{cm³} d'alcool à 75°. Les liquides alcooliques sont filtrés et distillés sous pression réduite jusqu'à consistance d'extrait mou.

On obtient ainsi 45^{gr} d'extrait que l'on dissout dans 550^{cm³} d'eau, puis on défèque la solution avec 55^{cm³} d'extrait de saturne; l'excès de plomb est éliminé en ajoutant au liquide filtré 40^{cm³} d'acide sulfurique au dixième. On filtre, et on triture le liquide clair avec 50^{gr} d'hydrate de baryte; on précipite la combinaison barytique au moyen de 1200^{cm³} d'alcool à 85°. Le précipité est essoré, lavé à l'alcool et dissous dans 500^{cm³} d'eau, puis on décompose le sucrate de baryte par un courant d'acide carbonique. On filtre, on fait bouillir le liquide quelques instants; après refroidissement, on filtre une dernière fois et on distille à sec sous pression réduite.

Le résidu de la distillation pèse environ 15^{gr}; on le reprend d'abord par 30^{cm³} d'alcool à 95° puis une fois par 30^{cm³} d'alcool à 90°, deux fois par 50^{cm³} d'alcool à 85° et deux fois par 50^{cm³} d'alcool à 80°. Chaque liqueur alcoolique est décantée et amorcée avec du stachyose après un repos de 24 heures; la cristallisation commence immédiatement.

Identification du sucre. — Les cristaux de la cinquième reprise, desséchés à l'air jusqu'à poids constant, présentent les caractères suivants :

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 132^{\circ}, 17$$

$$(\alpha = + 3^{\circ} 22', \quad v = 15^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}}, 191, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le sucre cristallisé fond à + 99-100°; anhydre il fond vers + 170-171° (bloc Maquenne).

Détermination de la matière sèche. — 0^{gr}, 517 de produit, desséchés dans le vide sulfurique puis à l'étuve à 115-120° ont perdu 0^{gr}, 0544; la perte pour cent est donc égale à 10,53.

Action de l'invertine. — La solution sucrée ne réduit pas la liqueur de Fehling; après action de l'invertine, la solution qui a servi à déterminer le pouvoir rotatoire a subi un recul de 1° 1'; en même temps on constate la formation de 0^{gr}, 61 de sucre réducteur pour cent.

Production d'acide mucique. — L'oxydation du produit par l'acide azotique de densité 1,15 donne naissance à des cristaux d'acide mucique; en effet, ces cristaux lavés et desséchés à l'étuve à 100°, fondent à + 213° (bloc Maquenne).

Tous ces caractères montrent que le sucre isolé des parties souterraines du *Stachys recta* est du stachyose.

X. — *Stachys sylvatica* L. (tribu des stachydées).

50 grammes de parties souterraines, récoltées dans les bois de Meudon le 28 juillet 1909, ont été traités le jour même de la récolte. L'extrait a été dissous dans une quantité suffisante d'eau thymolée pour obtenir un volume de 50^{cm³}; pour faire les déterminations, on a employé 10^{cm³} de liquide, 10^{cm³} d'eau et 2^{cm³} centimètres cubes de sous-acétate de plomb (1 = 2).

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou.		+ 3° 4'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes	...	0 ^{gr} , 142

B) *Après action de l'invertine (4 jours).*

Déviatiou.		+ 2° 12'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes	...	0 ^{gr} , 714

Donc formation de 0^{gr}, 572 de [sucre réducteur (recul observé : 52', calculé : 56') pouvant provenir de saccharose simple ou combiné.

C) *Après action de l'émulsine (3 jours).*

Déviatiou		+ 2°
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes	...	0 ^{gr} , 86

Il s'est donc formé 0^{gr}, 146 de sucre réducteur correspondant à un recul de 12'. Par conséquent, le *Stachys sylvatica* renferme un sucre dédoublable par l'invertine, dont le produit d'hydrolyse est très dextrogyre; en outre, ce produit de dédoublement s'hydrolyse lentement sous l'influence de l'émulsine; dans ces conditions on peut soupçonner la présence du stachyose dans la plante étudiée.

Extraction du sucre. — 1.000 grammes de parties souterraines sont projetés dans cinq litres d'alcool à 85° bouillant, renfermant du carbonate de calcium; on maintient l'ébullition vingt minutes. On broie la plante à la machine et

le produit obtenu est mis à bouillir pendant quarante minutes avec le même alcool; on fait un second épuisement avec deux litres d'alcool à 80°. On réunit les liquides alcooliques, on filtre et on distille sous pression réduite jusqu'à consistance d'extrait mou.

L'extrait, dont le poids est de 70 grammes environ, est dissous dans un litre d'eau; on défèque la solution avec 80^{cm3} d'extrait de saturne, et on élimine l'excès de plomb avec 65^{cm3} d'acide sulfurique au dixième; on filtre, on triture le liquide avec 120^{gr} d'hydrate de baryte; on filtre. La solution barytique est précipitée par deux litres d'alcool à 85°; le précipité est essoré, lavé à l'alcool et dissous dans un litre d'eau. On soumet cette solution à un courant d'acide carbonique; on filtre, puis on fait bouillir quelques minutes; on filtre une dernière fois et on distille à sec sous pression réduite; le résidu pèse environ 35 grammes.

On fait alors une reprise avec 50^{cm3} d'alcool à 95°, une reprise avec 50^{cm3} d'alcool à 90°, deux reprises, chacune de 100^{cm3} d'alcool à 85° et quatre reprises, chacune avec 100^{cm3} d'alcool à 80°; après un repos de vingt-quatre heures, on décante chaque liqueur alcoolique et on l'amorce avec du stachyose; il se produit bientôt une abondante cristallisation.

Identification du sucre. — Les cristaux de la sixième reprise ont été recueillis et desséchés à l'air libre; ils possèdent les caractères suivants :

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 131^{\circ},44$$

$$(\alpha = + 5^{\circ}18', \quad v = 25^{\text{cm}3}, \quad p = 0^{\text{gr}},504, \quad l = 2).$$

Point de fusion. — Le produit cristallisé fond vers + 100°; après dessiccation à l'étuve à 115-120°, il fond vers + 168-170° (bloc Maquenne).

Détermination de la matière sèche. — 1^{gr},07 de produit mis à sécher dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 115-120°, a perdu 0^{gr},109. La perte p. 100 est donc égale à 10,2.

Action de l'invertine. — La solution n'est pas réductrice; après action de l'invertine, la déviation de la solution qui a servi à déterminer le pouvoir rotatoire n'est plus que de + 3° 36'; en même temps, on constate une production de 1^{gr} de sucre réducteur, correspondant à un recul de 1° 42'.

Production d'acide mucique. — Le galactose a été dosé comparativement sur du lactose et sur le sucre obtenu; on a oxydé d'une part 1^{gr},001 de produit et d'autre part 1^{gr},0325 de lactose, au moyen de 20^{cm3} d'acide azotique de densité 1,15. Après évaporation de l'acide jusqu'au tiers de son volume, on a laissé refroidir; il s'est déposé de l'acide mucique qui a été lavé avec un peu d'eau et desséché à l'étuve à 100°; le poids de l'acide mucique était de 0^{gr},365 pour le sucre étudié, et de 0^{gr},363 pour le lactose, ce qui montre bien que le corps isolé renferme moitié de son poids de galactose. L'acide mucique a été caractérisé par son point de fusion pour lequel on a trouvé + 210°.

On peut donc affirmer que le sucre retiré des organes souterrains du *Stachys sylvatica* est du stachyose.

CHAPITRE IV

Recherches effectuées sur d'autres plantes de la famille des Labiées. — Essais non encore mentionnés précédemment.

Les expériences qui sont mentionnées dans ce chapitre ont été faites dans le but de rechercher les sucres et les glucosides dans les différentes parties de quelques plantes appartenant encore à la famille des Labiées, et, plus spécialement, pour tenter l'isolement du stachyose.

Lycopus europaeus L. (tribu des menthées).

Feuilles sèches. — Un premier essai a été effectué sur des feuilles sèches récoltées dans les Ardennes six mois auparavant. Pour les observations, on a employé 10^{cm^3} de liquide extractif, 10^{cm^3} d'eau et 2^{cm^3} de sous-acétate de plomb.

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou.....	+ 3° 32'
Sucre réducteur p. 100^{cm^3}	$1^{\text{gr}}, 315$

B) *Après action de l'invertine (3 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 56'
Sucre réducteur p. 100^{cm^3}	$2^{\text{gr}}, 083$

Il s'est donc formé $0^{\text{gr}}, 768$ de sucre réducteur (recul observé : $1^{\circ} 36'$, calculé : $1^{\circ} 16'$).

C) *Après action de l'émulsine (3 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 52'
Sucre réducteur p. 100^{cm^3}	$2^{\text{gr}}, 154$

Donc formation de $0^{\text{gr}},071$ de sucre réducteur correspondant à un recul de $4'$.

Il existe par conséquent, dans les feuilles sèches de *Lycopus europaeus*, un sucre dédoublable par l'invertine qui, après action de ce ferment, reste dextrogyre et s'hydrolyse lentement par l'émulsine. Ces résultats sont analogues à ceux que l'on obtient dans les essais de plantes renfermant du stachyose. On a donc traité 175 grammes de feuilles sèches par le procédé à la baryte, mais la cristallisation du sucre n'a pas eu lieu.

Parties souterraines fraîches. — 100 grammes d'organes frais, récoltés dans les bois de Meudon le 28 juillet 1909, ont été traités le lendemain. L'extrait a été dissous dans de l'eau thymolée en quantité suffisante pour obtenir 100^{cm^3} de liquide ; on a déféqué avec un dixième d'extrait de saturne.

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou	+ 1°
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes . . .	traces

B) *Après action de l'invertine (4 jours).*

Déviatiou	+ 38'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes . . .	$0^{\text{gr}},152$

Il s'est donc formé sensiblement $0^{\text{gr}},152$ de sucre réducteur (recul observé : $22'$, calculé : $15'$).

C) *Après action de l'émulsine (6 jours).*

Déviatiou	+ 36'
Sucre réducteur p. 100 centimètres cubes . . .	$0^{\text{gr}},152$

Par conséquent, les parties souterraines de *Lycopus europaeus* renferment un sucre dédoublable par l'invertine.

L'isolement du sucre a été tenté sur 600 grammes de parties souterraines fraîches en employant la méthode à la

baryte. De toutes les reprises faites sur le résidu du traitement, une seule a laissé déposer quelques cristaux.

Ces cristaux desséchés à l'air libre, avaient un pouvoir rotatoire égal à :

$$\alpha_D = + 127^{\circ},33$$

$$(\alpha = + 16', \quad v = 15^{\text{cm}^3}, \quad p = 0^{\text{gr}},0157, \quad l = 2).$$

La solution sucrée ne réduit par la liqueur de Fehling ; après action de l'invertine, elle devient réductrice.

Le pouvoir rotatoire trouvé se rapproche assez de celui du stachyose pour que l'on puisse songer à la présence de ce sucre dans les organes étudiés ; mais les conditions dans lesquelles il a été déterminé ne permettent pas d'être affirmatif à ce sujet. En effet, la déviation de la solution n'est que de $+ 16'$; par conséquent, une erreur de lecture de deux minutes changerait considérablement les résultats.

Marrubium vulgare L. (tribu des stachydées).

Cette plante a déjà été étudiée par M. HARLAY (1) qui y a signalé la présence du sucre de canne. Comme elle appartient à la tribu des stachydées, dans laquelle j'ai rencontré la majeure partie des plantes d'où j'ai retiré du stachyose, j'ai tenu à faire un nouvel essai dans le but d'y rechercher et d'isoler, si possible, cet hexotetrose.

150 grammes de parties souterraines fraîches récoltées au mois de juin ont été traités suivant la méthode habituelle. Le volume de la solution extractive a été ramené à 150^{cm^3} ; on a déféqué avec un dixième d'extrait de saturne ($l = 2$).

A) Liquide témoin.

Déviation.....	$+ 2^{\circ} 6'$
Sucre réducteur p. 100^{cm^3}	$0^{\text{gr}},17$

(1) *Loc. cit.*

B) *Après action de l'invertine (3 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 8'
Sucre réducteur p. 100 ^{cm³}	0 ^{gr} ,64

Donc formation de 0^{gr},47 de sucre réducteur (recul observé : 58', calculé : 47').

C) *Après action de l'émulsine (3 jours).*

Déviatiou.....	+ 58'
----------------	-------

Au bout de 11 jours :

Déviatiou.....	+ 1° 14'
Sucre réducteur p. 100 ^{cm³}	0 ^{gr} ,86

Ainsi, l'émulsine a déterminé tout d'abord un recul vers la gauche, puis un retour de 16' vers la droite du plan de polarisation ; en même temps il s'est formé 0^{gr},22 de sucre réducteur.

On peut donc supposer que le sucre contenu dans le *Marrubium vulgare* n'est pas du saccharose puisque l'émulsine agit lentement sur les produits de dédoublement préalablement formés sous l'influence de l'invertine ; d'autre part, le retour à droite de la déviation indique qu'il existe dans cette plante un principe glucosidique hydrolysable par l'émulsine.

Seule l'extraction du sucre aurait permis d'en connaître la nature exacte ; elle n'a pu être pratiquée faute de matières premières.

Teucrium Scorodonia L. (tribu des ajugoïdées).

100 grammes de parties souterraines récoltées à Chaville le 20 février 1909 ont été traités le lendemain. La solution extractive a été ramenée à un volume de 100^{cm³} ; le dosage du sucre réducteur n'ayant pas été fait, je n'indiquerai que les résultats fournis par le polarimètre (10^{cm³} solution + 15^{cm³} eau + 2^{cm³} Pb).

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou..... + 1° 45'

B) *Après action de l'invertine (3 jours).*

Déviatiou..... + 1° 2'

C) *Après action de l'émulsine (18 jours).*

Déviatiou..... + 44'

Au bout de 36 jours :

Déviatiou..... + 54'

On voit donc que le sucre contenu dans le *Teucrium Scorodonia* est dédoublable par l'invertine, puis par l'émulsine, de plus, le retour à droite qui suit l'action de ce ferment prouve qu'il existe dans la plante un principe de nature glucosidique.

L'isolement du sucre a été tenté deux fois, sans succès, sur des parties souterraines récoltées en février et en août. Dans les deux opérations, la solution extractive déféquée et débarrassée de son excès de plomb, s'est colorée en rouge puis en brun foncé pendant la trituration avec la baryte; le résidu sec était noir et les liqueurs alcooliques provenant des différentes reprises étaient fortement colorées; peut-être faut-il voir dans cette réaction une des causes d'insuccès de l'extraction.

Néanmoins l'action de l'invertine et de l'émulsine autorisent à penser que le sucre du *Teucrium Scorodonia* est probablement du stachyose.

Teucrium Chamaedrys, L. (tribu des ajugoïdées).

50^{gr} de parties souterraines, récoltées dans la Haute-Marne le 25 octobre 1909, ont été traités le lendemain. Pour les observations, on a pris 10^{cm3} de solution extractive, 10^{cm3} d'eau et 2^{cm3} d'extrait de saturne.

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou.....	+ 2° 20'
Sucre réducteur p. 100 ^{cm3}	traces

B) *Après action de l'invertine (2 jours).*

Déviatiou.....	+ 1° 42'
Sucre réducteur p. 100 ^{cm3}	0 ^{gr} ,471

Il s'est donc formé sensiblement 0^{gr},47 de sucre réducteur correspondant à un recul de 38'.

C) *Après action de l'émulsine.*

Déviatiou.....	+ 1° 42'
Sucre réducteur p. 100 ^{cm3}	0 ^{gr} ,47

La méthode à la baryte appliquée à 700^{gr} d'organes souterrains, n'a donné aucun résultat, par suite le sucre contenu dans le *Teucrium Chamædrydys* n'a pu être caractérisé.

Lamium album L. (tribu des stachydées).

Les différentes parties de cette plante ont été examinées: fleurs sèches, sommités fleuries fraîches; plante entière fraîche, feuilles.

Fleurs sèches. — 300^{gr} de fleurs sèches ont été traitées; l'extrait a été dissous dans une quantité d'eau thymolée suffisante pour obtenir 300^{cm3} de liquide. La solution examinée provenait d'un mélange de 15^{cm3} de liquide extractif, 22^{cm3} d'eau et 8^{cm3} d'extrait de saturne.

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou.....	— 2° 20'
----------------	----------

B) *Après action de l'invertine (2 jours).*

Déviatiou.....	— 2° 44'
----------------	----------

C) *Après action de l'émulsine (2 jours).*

Déviatiou..... — 1° 46'

Sommités fleuries fraîches. — 140^{gr} de sommités fleuries fraîches ont été traitées le lendemain de la récolte. La solution extractive a été déféquée avec un dixième d'extrait de saturne ($l = 2$).

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou..... — 1° 46'

B) *Après action de l'invertine (2 jours).*

Déviatiou..... — 2° 2'

C) *Après action de l'émulsine (2 jours).*

Déviatiou..... — 18'

Plante entière fraîche. — On a opéré dans les mêmes conditions que précédemment.

A) *Liquide témoin.*

Déviatiou..... — 1° 30'

B) *Après action de l'invertine (2 jours).*

Déviatiou..... — 2° 6'

C) *Après action de l'émulsine (2 jours).*

Déviatiou..... — 1° 42'

Feuilles fraîches. — L'influence de l'invertine et de l'émulsine sur le liquide extractif était nulle.

Quoique le sucre réducteur n'ait pas été dosé dans ces expériences, l'observation polarimétrique indique suffisamment la présence dans toutes les parties de la plante, sauf dans les feuilles, d'un sucre dédoublable par l'invertine et d'un glucoside hydrolysable par l'émulsine.

L'essai à l'invertine et à l'émulsine a encore été effectué sur les feuilles sèches de Bétoine et de Cataire; ces deux

plantes renfermaient une forte proportion de sucre réducteur, mais l'action des ferments ne déterminait aucun changement dans les propriétés optiques ni dans le pouvoir réducteur.

Enfin les sucres et les glucosides ont été recherchés dans les organes souterrains frais du *Galeopsis tetrahit*, et du *Plectranthus fruticosus*; on n'y a trouvé qu'une quantité insignifiante d'un sucre dédoublable par l'invertine.

CONCLUSIONS

En résumé, voici les résultats principaux des recherches exposées dans ce travail :

J'ai réussi à isoler, à l'état cristallisé, du stachyose des parties souterraines de plusieurs plantes de la famille des Labiées; en particulier, la tribu des stachydées m'a fourni cinq espèces assez riches en sucre; ce sont : le *Ballota foetida* L., le *Lamium album* L., le *Stachys lanata* Mœnch, le *Stachys recta* L., et le *Stachys sylvatica* L. Dans la tribu des menthées, je l'ai extrait du *Mentha sylvestris* L., enfin, je l'ai retiré du *Clinopodium vulgare* L., plante de la tribu des mélissées, de l'*Origanum vulgare* L., tribu des origanées, du *Salvia splendens* L., et du *Salvia pratensis* L., espèces appartenant à la tribu des salirées.

La présence générale du stachyose dans la famille des Labiées constitue un fait intéressant parce qu'il nous montre une fois de plus que, dans les différentes espèces d'une même famille botanique, on rencontre souvent le même principe immédiat; c'est ainsi que l'*aucubine*, glucoside retiré en premier lieu des graines d'*Aucuba japonica* par BOURQUELOT et HÉRISSEY (1), a été retrouvée par BOURDIER (2) dans plusieurs espèces de *Plantago*; de même, la *gentiopicroïne*, glucoside de la gentiane, a été retirée récemment par BOURQUELOT et BRIDEL du *Gentiana Pneumo-*

(1) Sur un glucoside nouveau, l'*aucubine*, retiré des graines d'*Aucuba japonica*, L.: C. R. Soc. de Biol., LIV, p. 695, 1902, et Ann. Chim. Phys., [8], IV p. 89, 1905.

(2) Loc. cit.

nanthe L., (1) et du *Chlora perfoliata* L., (2) plantes de la famille des Gentianées. Dans cet ordre d'idées, on peut encore citer les glucosides cyanhydriques dont l'hydrolyse fournit de l'aldéhyde benzoïque, qui appartiennent pour la plupart à la famille des Rosacées.

Cependant le stachyose, comme l'aucubine, existe ailleurs que dans la famille des Labiées. C. TANRET l'a isolé de la manne du frêne, d'autre part J. VINTILESCO (3) l'a extrait du jasmin blanc ; or ces deux plantes font partie de la famille des Oléacées qui, au point de vue botanique, est assez éloignée de la famille des Labiées. Aussi peut-on émettre l'hypothèse que ce sucre existe vraisemblablement encore dans d'autres familles.

Quoi qu'il en soit, le stachyose perd son caractère de sucre spécial à des plantes déterminées ; il nous apparaît, dès maintenant, comme une substance de réserve hydrocarbonée des végétaux au même titre que le saccharose dont la répartition est toutefois beaucoup plus étendue dans le règne végétal.

J'ai décelé la présence d'un glucoside hydrolysable par l'émulsine dans les différents organes du *Lamium album* L. ; ce glucoside, qui n'a pas été isolé, passe en solution dans un mélange d'éther acétique et d'alcool.

J'ai montré que le stachyose s'hydrolyse facilement sous l'influence de l'acide sulfurique à 2 p. 1.000, en donnant les mêmes produits de dédoublement que sous l'action de l'invertine ou de l'acide acétique à 20 p. 100.

En appliquant le procédé biochimique aux parties souterraines du *Teucrium Scorodonia* L., du *Teucrium Chamædryas* L., du *Marrubium vulgare* L., du *Lycopus Europæus* L.,

(1) Voir *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXVIII, p. 374, 1908.

(2) Sur la présence de la gentiopictine dans la chlore perfoliée *Chlora perfoliata*, L. : *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [7], I, p. 109, 1910.

(3) Sur la présence du stachyose dans le jasmin blanc : *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXIX, p. 336, 1909.

j'ai constaté dans toutes ces plantes l'existence d'un sucre qui est vraisemblablement du stachyose. En outre, le *Teucrium Scorodonia* et le *Marrubium vulgare* renferment un glucoside hydrolysable par l'émulsine.

Enfin, quelques essais effectués sur plusieurs plantes de la famille des Labiées ont montré qu'elles contenaient un sucre dédoublable par l'invertine, sans que les recherches aient été suffisamment poussées pour pouvoir affirmer la nature de ce sucre.

VU, BON A IMPRIMER :

Le Président de la Thèse,

EM. BOURQUELOT.

VU :

Le Directeur de l'École,

L. GUIGNARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE I. — Principe de la méthode biochimique. Son application à la recherche des sucres et des glucosides.....	9
CHAPITRE II. — Propriétés générales du stachyose. Action des ferments.....	16
Préparation du stachyose.....	16
Propriétés.....	18
Action de l'invertine.....	23
Action de l'émulsine.....	26
CHAPITRE III. — Isolement et caractérisation du stachyose des organes souterrains d'un certain nombre de plantes de la famille des Labiées.....	28
1° <i>Mentha sylvestris</i> , L.....	29
2° <i>Origanum vulgare</i> , L.....	31
3° <i>Clinopodium vulgare</i> , L.....	34
4° <i>Salvia splendens</i> , L.....	36
5° <i>Salvia pratensis</i> , L.....	38
6° <i>Ballota fætida</i> , L.....	40
7° <i>Lamium album</i> , L.....	43
8° <i>Stachys lanata</i> , Mœnch.....	46
9° <i>Stachys recta</i> , L.....	49
10° <i>Stachys sylvatica</i> , L.....	52
CHAPITRE IV. — Recherches effectuées sur d'autres plantes de la famille des Labiées. Essais non encore mentionnés précédemment.....	55
CONCLUSIONS.....	63

